Über die Einlagerung von Aethylglykokoll in ein Cobaltkomplexsalz.

Über die Kondensation von m-Toluylaldehyd mit Phenylnitromethan.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu

Tübingen

vorgelegt

von

WERNER JELLINGHAUS

aus Cassel

1926

Druck der Buchdruckerei Eugen Göbel in Tübingen

Referent:
Professor Dr. Meisenheimer
25. November 1926

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Ueber die Einlagerung von Aethylglykokoll in ein Cobaltkomplexsalz.

Der optisch-aktive coordinativ 4-wertige Stickstoff ist in erster Linie bekannt durch die aktiven Ammoniumsalze, deren Wasserstoff durch verschiedene Alphyl- oder Aryl-Reste ersetzt ist. Ueber einen neuen Typus optisch-aktiver Verbindungen des coordinativ-4-wertigen Stickstoffs berichtete J. Meisenheimer[1]); ein solcher liegt vor in den Salzen des Sarkosin-diäthylen-diamin-kobalti-Komplexes $[Co\,en_2\,(NHCH_3CH_2CO_2)]\,X_2$. Diese enthalten ein asymmetrisches Kobaltatom und ein asymmetrisches Stickstoffatom. An dies Stickstoffatom sind gebunden: der Aminosäurerest, die Methylgruppe, ein Wasserstoffatom, diese drei Gruppen im Sinne der alten Valenztheorie, und schließlich haftet das Stickstoffatom noch durch Restaffinität am coordinativ 6-wertigen Cobaltzentralatom; so kommt die coordinative 4-Wertigkeit zustande.

Im Folgenden sollte versucht werden, ein analoges Beispiel für die optische Aktivität des coordinativ 4-wertigen Stickstoffs aufzufinden. Es sollte lediglich das Sarkosin in dem oben skizzierten Typus durch das Aethylglykokoll ersetzt werden.

Die Einlagerung des Aethylglykokolls in das Praseochlorid verläuft analog der von J. Meisenheimer und H. Holsten[2]) bearbeiteten Einlagerung des Sarkosins; die Untersuchung schien durchaus den erwarteten Verlauf nehmen zu wollen. Leider aber mußte die Arbeit zu diesem Punkte aus äußeren Gründen (unzulängliches Farbenunterscheidungsvermögen des Verfassers) abgebrochen werden.

[1]) A. **438**, 261 ff. (1924).
[2]) A. **438**, 269 (1924).

Versuchsteil.

Darstellung des Aethylglykokolls. Zur Darstellung des Aethylglykokolls wurde zuerst nach der von Heintz[1]) angegebenen Methode, wonach Aethylamin mit Monochloressigsäure umgesetzt wird, zu arbeiten versucht. Die Ausbeuten an Kupfersalz waren aber so gering, daß auf die Darstellung der freien Säure verzichtet werden mußte. Nach mehreren erfolglosen Versuchen und mit Rücksicht einerseits auf den hohen Preis des Aethylamins und andererseits auf dessen schlechte Ausnützung — schon theoretisch werden zur Darstellung von 1 Mol Aethylglykokoll 2 Mol Aethylamin benötigt: $CH_2ClCOOH + 2\ C_2H_5NH_2 = C_2H_5NH \cdot CH_2COOH + C_2H_5NH_2 \cdot HCl$ — wurde die Methode aufgegeben und p-Toluolsulfoglykokoll als Ausgangsmaterial gewählt.

Aethylierung des p-Toluolsulfoglykokolls. 22,9 g ($^1/_{10}$ Mol) p-Toluolsulfoglykokoll (dargestellt nach E. Fischer[2]) werden in 100 ccm 96prozentigem Alkohol warm gelöst; dann gibt man durch den Rückflußkühler erst 13 g (theoretisch 10,9 g = $^1/_{10}$ Mol) Aethylbromid und darauf 36 ccm 33prozentige Kalilauge hinzu. Man erhitzt die Lösung ca. 4 Stunden am stark laufenden Rückflußkühler zu ganz schwachem Sieden, dampft dann den größten Teil des Alkohols ab und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Es scheidet sich ein Oel aus, das durch starke Abkühlung zur Kristallisation gebracht wird. Man saugt die feste Masse ab, wäscht mit kaltem Wasser und streicht sie dann auf Ton. Die Menge des Rohprodukts beträgt etwa 18,5 g; man löst dies in wenig Aceton, filtriert von unlöslichen Verunreinigungen ab, engt die Lösung ein und versetzt sie nach dem Erkalten mit Benzol; dabei tritt reichliche Kristallabscheidung ein. Der Schmelz-

[1]) A. **129**, 33 (1864) und A. **132**, 1 ff. (1864).
[2]) A. **393**, 117 (1913).

punkt des umkristallisierten Produkts liegt bei 144°. Theoretisch sind 25,7 g zu erwarten; die Ausbeute beträgt somit etwa 72 % der theoretischen.

Abspaltung der p-Toluolsulfogruppe aus p-Toluolsulfo-Aethylglykokoll. 5 g p-Toluolsulfoglykokoll werden mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure in einem Erlenmeyer mit eingeschliffenem Steigrohr 30 Stunden lang im Sieden erhalten; schon nach kurzer Zeit tritt völlige Lösung ein; die Farbe der Lösung ist dunkel-rotbraun. Nach 30 Stunden wird abgekühlt und trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung in die Lösung eingeleitet, wobei die p-Toluolsulfosäure ausfällt. Dann wird abgesaugt und mit kalter konzentrierter Salzsäure gewaschen. Das Filtrat samt Waschflüssigkeit wird auf dem Wasserbad zur Trokkene eingedampft. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol heiß ausgezogen und mit Tierkohle aufgekocht; aus der konzentrierten Lösung lassen sich durch Aceton Kristalle ausfällen, die um 180° schmelzen. Salzsaures Aethylglykokoll schmilzt nach Heintz[1]) um 180°. Die Ausbeute beträgt 2,0 g, entsprechend 74 % der Theorie.

Aethylglykokoll-diäthylen-diamin-kobalti-chlorid. $[Co\,en_2CO_2CH_2NHC_2H_5]\,Cl_2 + H_2O$. $^2/_{100}$ Mol Aethylglykokoll-chlorhydrat (2,79 g) werden in $^4/_{100}$ Mol NaOH (verwandt 6,6 ccm 20prozentige NaOH) mit weiteren 6 ccm Wasser gelöst; zur warmen Lösung werden $^2/_{100}$ Mol Praseochlorid[2]) (5,75 g) hinzugegeben und 20 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung bleibt 1½ Tage stehen und wird dann vom mittlerweile ausgeschiedenen Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag enthält neben vorwiegend gelben Prismen rote Nadeln; aus dem Filtrat wird durch vorsichtige schrittweise Fällung mit absolutem Alkohol ein Kristallbrei von rein himbeerroter Farbe gewonnen. Ausbeute ca. 2,8 g. Diese Kristalle lösen sich im 1½- bis 2fachen Gewicht Wasser und werden durch absoluten Alkohol wieder ausgefällt. Der Körper wurde auf diese Art dreimal umkristallisiert; die zwischen gehärtetem Filtrierpapier abgepreßten Kristalle wurden analysiert.

[1]) A. **132**, 1 ff. (1864).

[2]) A. Werner, B. **34**, 1733 (1902).

0,9054 g verloren durch vierstündiges Erhitzen auf 80° im Vakuum von 15 mm 0,0424 g; 0,1169 g ergaben 0,0910 g AgCl; 0,2166 g ergaben 35,6 ccm trockn. Stickstoff (16°, 744 mm); 0,1127 g Sbst.: 0,0472 g $CoSO_4$.

$CoC_8H_{24}O_2N_5Cl_2 + H_2O$ (370,14).

Ber. H_2O 4,84 Co 15,85 N 18,92 Cl 19,06

Gef. „ 4,68 „ 15,92 „ 19,00 „ 19,26

Ueber die Kondensation von m-Toluylaldehyd mit Phenylnitromethan.

Die Kondensierbarkeit von Nitromethanen mit Aldehyden ist seit längerer Zeit bekannt; nach E. Knoevenagel und L. Walter[1]) — von anderen Methoden sei hier abgesehen — wird sie durch Aminbasen bewirkt, deren Rolle bei der Reaktion nicht bekannt ist. Normalerweise führt die Kondensation zu substituierten Nitroaethylenen:

I. $RCHO + R'CH_2NO_2 - RCH:C(NO_2)R' + H_2O$

Diese Nitroaethylene lassen sich, wenn R und R' je einen aromatischen Rest bedeuten (Nitrostilbene), durch methyl-alkoholisches Kali in Acetaloxime überführen:

II. $RCH:C(NO_2)R' \xrightarrow{\text{methylalk. Kali}} RC(OCH_3)_2 \cdot C(NOH)R'$

Durch Säuren gehen diese in Benzilmonoxime über:

III. $RC(OCH_3)_2 \cdot C(NOH)R' \xrightarrow{\text{Säure}} R \cdot COC(NOH)R'$

Ziel der vorliegenden Arbeit war ursprünglich, ausgehend von m-Toluylaldehyd und Phenylnitromethan über ein zu erwartendes 3-Methyl-7'-nitrostilben zu den Monoximen und Dioximen des m-Methylbenzils zu kommen, deren Konfiguration zu bestimmen und damit einen Beitrag zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung zu liefern.

Das zu erwartende 3-Methyl-7'-nitrostilben aufzufinden, gelang indessen bisher nicht. Beispiele von anormalem Verlauf der Kondensation von Nitromethanen und Aldehyden sind bekannt. Einmal kann 1 Molekül Aldehyd mit 2 Molekülen Nitromethan reagieren und aus diesem Kondensationsprodukt können weitere Derivate entstehen[2]); andererseits kann die Kondensation von

[1]) B. **37**, 4509 (1904).

[2]) cf. F. Heim, B. **44**, 2016 (1911).

je 1 Molekül bei der Komponenten ohne Wasserabspaltung verlaufen[1]). Schließlich sei noch auf die Angaben von E. Knoevenagel und L. Walter[2]) hingewiesen, wonach manche aromatische Aldehyde keine, oder jedenfalls keine normalen Kondensationsprodukte mit Phenylnitromethan liefern.

Unsere Versuche, m-Toluylaldehyd und Phenylnitromethan nach Knoevenagel und Walter zu kondensieren, verliefen nicht in der gewünschten Weise. Verschiedentliche Abänderungen der Methode (Ueberschuß von Aldehyd, Verwendung von Methylamin-chlorhydrat und methylalkoholischem Kali oder methylalkoholischer Methylaminlösung statt Methylamin-chlorhydrat und Soda) änderten daran nichts. Zwar wurde regelmäßig Wasser gebildet; es entstanden mehr oder weniger zähe gelbbraune Oele, aus denen jedoch, auch wenn man sie von unveränderten Ausgangsmaterialien befreite und mit Lösungsmitteln anrieb, keine festen Reaktionsprodukte erhalten werden konnten. Nur gelegentlich trat ein sehr hoch (über 300°) schmelzender Körper in geringen Mengen auf. Die Analyse der Oele ergab eine Reihe von Werten, die den für 3-Methyl-7'-Nitrostilben berechneten ziemlich nahe lagen. Es bestand danach Anlaß zu der Vermutung, daß vielleicht in den Oelen das gesuchte Nitrostilben, wenn auch in verunreinigter Form, vorliegen möchte; bei der Behandlung mit methylalkoholischem Kali sollten sie dann nach Reaktion II Acetaloxime liefern. Die Oele wurden kurz mit methylalkoholischem Kali erwärmt; dadurch wurden regelmäßig feste Körper abgeschieden. Aus diesen wurde gelegentlich α, γ-Diphenyl-β-m-tolyl-isoxazol erhalten. Später gelang es nicht mehr, diesen Körper zu erhalten; an seiner Stelle fielen höher schmelzende Gemische, die bisher nicht näher untersucht wurden. F. Heim[3]) formuliert die Entstehung des Triphenyl-isoxazols aus Nitrostilben unter Abspaltung von Benzaldehyd, der dann in Benzylalkohol und Benzoesäure übergeht. Wir fanden als Nebenprodukt m-Toluylsäure, jedoch mag diese auch anderweitig entstanden sein. Nach Abtrennung des Isoxazols, bzw. der an seiner Stelle erhaltenen Substanzen, fielen beim Einleiten von Kohlensäure in die

[1]) cf. Joh. Thiele, B. **32**, 1294 (1899).
[2]) B. **37**, 4509 ff. (1904).
[3]) B. **44**, 2016 (1911).

alkalischen Filtrate Gemische aus, die größtenteils erstarrten und nur mühsam durch fraktionierte Kristallisation zum Teil getrennt werden konnten. Es gelang, ein einheitliches Produkt von der Analysenformel $C_{15}H_{15}O_3N$ zu isolieren. Hiernach könnte ihm die Formel I eines 1-(m-Tolyl)-1-oxy-2-phenyl-2-nitroaethans zukommen.

I. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C\,H(OH) \cdot CH(NO_2)C_6H_5$

II. $\xrightarrow[CH_3COOH]{Zn\text{-}staub}$ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)H \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$

III. $\longrightarrow$ Methylalk. Kali $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OCH_3)_2 \cdot C(NOH) \cdot C_6H_5$

Von einem solchen Nitroaethanol wäre ein Auftreten in stereoisomeren Formen zu erwarten. Für diese Ansicht und damit auch für die aufgestellte Formel sprechen die Analysen des niedriger schmelzenden, wohl nicht so rein erhaltenen Anteils der Kohlensäurefällung; allerdings war die Uebereinstimmung mit den nach Formel I berechneten Werten nur eine annähernde.

Bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure entsteht ein Amin (II), dessen Chlorhydrat die Analysenformel $C_{15}H_{17}ON \cdot HCl + H_2O$ zukommt; auch das spricht für die angenommene Formel I.

Ferner sollte unser Produkt, wenn ihm die Formel I zukäme, nach Reaktion II ein Acetaloxim von der Formel III liefern. Tatsächlich entsteht bei der Schmelze mit methylalkoholischem Kali eine Substanz, deren Bruttoformel mit der des Acetaloxims übereinstimmt. Als Acetaloxim sollte diese leicht Methylalkohol abspalten und in ein Benzilmonoxim übergehen; sie verhält sich jedoch anscheinend indifferent gegen kalte konzentrierte Salzsäure. Die geringe, zur Verfügung stehende Menge erlaubte es jedoch nicht mehr, dies der Erwartung widersprechende Verhalten der Substanz näher zu untersuchen.

Versuchsteil.

Zur Darstellung des m-Toluylaldehyds.

m-Toluylaldehyd wird zweckmäßig nach den Angaben von Grimaux und Lauth[1]), sowie Gundelach[2]) dargestellt. Zur weiteren Reinigung wird der rohe Aldehyd in die Bisulfitverbindung verwandelt, diese mit verdünnter Sodalösung zersetzt und der Aldehyd mit Wasserdampf destilliert. Der getrocknete ätherische Auszug des Destillats wird auf dem Wasserbad von Aether befreit und alsdann in einer Kohlensäureatmosphäre im Vakuum destilliert. Bei 85° geht unter 16 mm Druck der Aldehyd rein und farblos über.

2,5 g m-Toluylaldehyd wurden mit 2,9 g Phenylnitromethan (bereitet nach der Vorschrift von W. Wislicenus und A. Endres[3]) und über das Natriumsalz nach Holleman[4]) gereinigt) sowie 0,1 g Methylamin-chlorhydrat, 0,1 g wasserfreier Soda und einigen Tropfen absoutem Alkohol zusammengegeben und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach 7 Wochen hatte sich die Flüssigkeit zu einem ziemlich zähen Oel verdichtet, in dem kleine Wassertröpfchen herumschwammen und feste Partikel bis zu etwa ¼ des Gesamtvolumens emulgiert waren; der Geruch des m-Toluylaldehyds war noch stark. Bei späteren Kondensationen war die Wasserabscheidung im allgemeinen nach 8 Tagen soweit fortgeschritten, daß eine sichtbare Zunahme nicht mehr eintrat. Ein Teil der Kondensationsmasse wurde mit etwas absolutem Alkohol angerührt, vom Ungelösten wurde abgesaugt.

[1]) Bl. **25**, 397 (1875).
[2]) Bl. **26**, 44 (1876).
[3]) B. **35**, 1757 (1902).
[4]) R. **13**, 405 (1894).

dies dann mit Wasser gewaschen und auf Ton abgepreßt. Es resultierte eine schwach gelb gefärbte, feste Masse, die bei 290° noch nicht schmolz; in heißem, absolutem Alkohol war sie löslich und fiel beim Erkalten in weißen Flocken wieder aus; in Aether war sie nur wenig löslich. Dies Produkt wurde später nur noch einmal beobachtet; es zeigte die gleichen Eigenschaften und war bei 350° noch nicht geschmolzen.

Bei einer anderen, in gleicher Weise wie oben angesetzten Kondensation waren die Erscheinungen die gleichen; die Masse wurde mit Aether angerührt und mit Wasser zur Entfernung anorganischer Substanz ausgezogen; die festen Partikeln gingen völlig in Lösung. Der Aether wurde verdampft und der Rückstand der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, um m-Toluylaldehyd und Phenylnitromethan zu entfernen. Der Destillationsrückstand ergab nach der Aufnahme in Aether ein dunkelbraunes, zähflüssiges Oel; Versuche, es durch Anreiben mit verschiedenen Lösungsmitteln und Abkühlen zur Kristallisation zu bringen, blieben erfolglos. Später wurden die ätherischen Lösungen der Kondensationsprodukte mit Bisulfitlösung zur Entfernung von Aldehyd und mit verdünnter Natronlauge zur Entfernung von Phenylnitromethan ausgeschüttelt. Analysen der bei weiteren Kondensationsversuchen erhaltenen Öele ergaben folgende Werte:

I. 0,1217 g Sbst.: 0,3316 g CO_2 und 0,0593 g H_2O;
0,2336 g Sbst.: 12,4 ccm trockn. N (15°, 730 mm).
II. 0,2642 g Sbst.: 13,0 ccm trockn. N (16°, 743 mm).
III. 0,2530 g Sbst.: 13,6 ccm trockn. N (12°, 741 mm).
IV. 0,2330 g Sbst.: 11,3 ccm trockn. N (9°, 736 mm).

C_{15} H_{13} O_2N (239,1)

Ber. C 75,28 H 5,48 N 5,86
Gef. C 74,31 H 5,45 N 6,04; 5,68; 6,28; 5,69

d. h. die Analysen stimmten mit hinreichender Annäherung auf ein aus Phenylnitromethan und Toluylaldehyd durch Aneinanderlagerung unter Wasseraustritt entstehendes Produkt.

Ein Teil des aus der Kondensationsmasse erhaltenen Oels wurde unter Erwärmung in Alkohol gelöst und mit methylalkoholischem Kali versetzt. Dann wurde mit Wasser verdünnt; die Lösung

trübte sich und wurde nun mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug gab beim Abdunsten einen schmutzig gelben kristallinen Körper, der beim Waschen mit Aether weiß wurde und bei 149° unscharf schmolz. Versetzte man das Oel direkt mit methylalkoholischem Kali, so trat Erwärmung und Lösung ein; aus der dunkelrotbraunen Lösung fielen nach einer Stunde Kristalle aus, die um 150° schmolzen. Beim Verdünnen des Filtrats mit Wasser traten Trübungen ein; extrahierte man mit Aether, so wurden aus diesen Auszügen meist Oele, bisweilen nach längerem Stehen, Kristalle erhalten, die bei etwa 133° schmolzen; der Schmelzpunkt stieg beim Umkristallisieren bis auf 155°, in anderen Fällen noch höher. Die aus der methylalkoholisch-alkalischen Lösung ausgeschiedenen Kristalle waren löslich in Aether, unlöslich in Wasser und Alkalien. Nach dem zweiten Umkristallisieren aus Methylalkohol lag der Schmelzpunkt bei 155°. Es waren sehr leichte filzige Nadeln. Aus 3 g Oel wurden 0,9 g erhalten.

0,0812 g Sbst.: 0,2516 g CO_2 und 0,0412 g H_2O.
0,0489 g Sbst.: 0,1518 g CO_2 und 0,0251 g H_2O.
0,1106 g Sbst.: 4,5 ccm trockn. N (19°, 733 mm).
0,0934 g Sbst.: 4,05 ccm trockn. N (23°, 735 mm).
$C_{22}H_{17}ON$ (311,14)

Ber.	C 84,85;	H 5,51	N 4,50
Gef.	C 84,51; 84,66;	H 5,68; 5,75;	N 4,83; 4,59.

Spätere Kondensationen ergaben an dieser Stelle des Aufarbeitungsgangs höher schmelzende Produkte; die Schmelzpunkte lagen zwischen 160 und 175°. Durch Umkristallisieren wurden sie bis auf 192—194° hinaufgetrieben. Die Eigenschaften waren die gleichen; auch gaben sie mit dem bei 155° schmelzenden Präparat keine Schmelzpunktsdepression. Ein zwischen 180 und 185° schmelzendes Präparat wurde analysiert.

0,1339 g Sbst.: 5,2 ccm trockn. N (12°, 733 mm)
$C_{22}H_{17}ON$ (311,14)
Ber. 4,50 N Gef. 4,49 N.

Zweimal gelang es, diese letztbeschriebenen Produkte durch freiwillige Kristallisation aus den Oelen der Kondensationsmassen in kleinen Mengen zu erhalten.

Die methylalkoholisch-alkalischen Filtrate wurden mit Wasser verdünnt, filtriert und ausgeäthert. Beim Einleiten von Kohlensäure fielen meist feste Substanzen, bisweilen auch zähe klebrige Oele, deren weitere Reinigung und Verarbeitung weiter unten geschildert wird.

Die hiervon abgetrennten Filtrate liefern beim Ansäuern mit Salzsäure eine Trübung, aus der durch Ausäthern und Umkristallisieren des Rückstands m-Toluylsäure vom Schmelzpunkt 108° erhalten wurde. Daß Toluylsäure auftritt, ist überraschend; sie kann nicht von vornherein in der Kondensationsmasse enthalten gewesen sein, da sie sonst bei dem anfänglichen Schütteln mit Natronlauge hätte entfernt werden müssen; sie muß im Verlauf der Aufarbeitung neu entstanden sein.

Um die Einwirkung des freien Amins sicherzustellen, wurde in ein mit einigen Tropfen Methylalkohol verdünntes Gemisch äquimolekularer Mengen von m-Toluylaldehyd und Phenylnitromethan gasförmiges Methylamin eingeleitet. Ein über der Lösung im Erlenmeyer aufgehängtes, angefeuchtetes rotes Lakmuspapier war nach 10 Minuten blau. Nach zwei Tagen war Wasser abgeschieden. Auch nach drei Monaten war noch kein festes Reaktionsprodukt entstanden.

Um der Bildung von Isoxazol entgegenzutreten[1]), wurde eine Kondensation mit überschüssigem Aldehyd (1½ Mol auf 1 Mol Nitromethan) angesetzt. Die Wasserabspaltung verlief wie üblich; ein festes Reaktionsprodukt war auch nach drei Monaten noch nicht entstanden.

Durch Verwendung von Methylamin-chlorhydrat und methylalkoholischem Kali in äquivalenter Menge wurde die Wasserabspaltung etwas beschleunigt; die Kondensationsmassen glichen den früher erhaltenen.

Bei Verwendung von verdünnter methylalkoholischer Methylaminlösung trat in zwei bis drei Tagen Schichtenbildung ein; ein festes Kondensationsprodukt wurde nicht erzielt.

Die bei der Kohlensäurefällung erhaltenen Produkte waren bisweilen ölig und durch Anreiben mit organischen Lösungsmitteln wie Aether, Petroläther, Methylalkohol fest zu erhalten; meist jedoch fielen feste Produkte. Zur Reinigung preßt man das mit

[1]) cf. F. Heim. B. 44, 2016 (1911).

Wasser gewaschene Material auf Ton ab. (Die Tonscherben liefern beim Extrahieren mit Aether neben zähen Schmieren noch kleine Mengen niedrig schmelzenden Materials.) Man löst in viel Aether, filtriert von Ungelöstem ab und läßt eindunsten. Zuerst erscheinen kleine viereckige Platten von schönem Kristallglanz, die bei weiterem Eindunsten von groben, warzenförmigen Aggregaten bedeckt werden. Man gießt die Lösung vom Ausgeschiedenen ab und gibt wieder soviel Aether zu, bis die groben Brocken eben gelöst sind. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Aether steigt der Schmelzpunkt der blanken Kristalle bis auf 129°.

0,2036 g Sbst.: 0,5244 g CO_2 und 0,1105 H_2O
0,1714 g Sbst.: 8,2 ccm trockn. N (18°, 728 mm)
0,0915 g Sbst.: 4,6 ccm trockn. N. (21°, 736 mm)

$C_{15}H_{15}O_8N$ (257,13)

Ber.	C 70,00	H 5,88	N 5,45
Gef.	C 70,24	H 6,07	N 5,38; 5,65.

Die dunkeln Mutterlaugen werden mit Petroläther versetzt und evtl. bis zur Lösung gekocht. Beim Stehen scheiden sich wieder Kristallaggregate aus, die durch mehrfaches Umlösen aus Petroläther rein weiß erhalten werden können. Der Schmelzpunkt liegt meist zwischen 65 und 85°. Durch fraktionierte Kristallisation aus Aether und mechanisches Auslesen kann man hoch und niedrig schmelzendes Material z. T. trennen. Aus Petroläther wurden auch gelegentlich kleine verfilzte Nadeln gewonnen, die bei 74° scharf schmolzen.

0,1759 g Sbst.: 0,4518 g CO_2 und 0,0981 g H_2O
0,1483 g Sbst.: 0,3852 g CO_2 und 0,0807 g H_2O
0,1715 g Sbst.: 8,0 ccm trockn. N (15°, 724 mm)
0,1672 g Sbst.: 7,6 ccm trockn. N (17°, 733 mm)

$C_{15}H_{15}O_8N$ (257,13)

Ber.	C 70,00	H 5,88	N 5,45
Gef.	C 70,05; 70,84	H 6,24; 6,09	N 5,27; 5,16.

Das bei 129° schmelzende Produkt wurde nach dreistündigem Kochen mit Permanganat in Acetonlösung unverändert zurückerhalten. In verdünnter Natronlauge löste es sich nicht, bei längerem Kochen trat allmählich Zersetzung ein. 0,1 g wurde in

5 ccm 25prozentigem methylalkoholischem Kali und 5 ccm Methylalkohol kalt gelöst. Beim Verdünnen mit Wasser blieb die Lösung klar und farblos. Beim Einleiten von Kohlensäure fielen 0,087 g einer krümeligen Masse, die bei etwa 70° schmolzen. Aus Aether umkristallisiert schmolz diese zwischen 77 und 80°. Eine Mischung mit niedrigschmelzendem Material der Kohlensäurefällung (Smp. 79—80°) zeigte einen Schmelzpunkt zwischen 78 und 80°.

0,5 g des bei 129° schmelzenden Materials wurden in 20 ccm Eisessig kalt gelöst, 3,6 g Zinkstaub hinzugefügt, mit Wasser verdünnt und unter Zusatz von 3 ccm konzentrierter Salzsäure bis zur Lösung des Zinks gekocht; von wenig ungelöstem Zink wurde abgesaugt. Die klare Lösung wurde mit verdünnter Natronlauge bis zur völligen Wiederauflösung des ausgefällten Zinks versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdampfen des Aethers hinterblieb ein wasserheller Oeltropfen; nach dem Anreiben mit wenig verdünnter Salzsäure trat Kristallisation ein. Die Ausbeute betrug 0,36 g. Das Chlorhydrat schmolz bei 233° unter Bräunung. Aus konzentriert alkoholischer Lösung fiel es beim Versetzen mit Aether in glänzenden Nadeln aus. In viel Wasser löste sich das Salz klar auf; die Lösung wurde nach Volhard titriert.

0,1135 g Sbst. verbrauchten 3,95 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$.

Eine andere Portion wurde nach dem Umkristallisieren eine Stunde im evakuierten Schwefelsäureexsiccator getrocknet; 0,370 g verloren 0,0006 g.

0,1525 g Sbst.: 0,3539 g CO_2 und 0,0953 g H_2O

$C_{15}H_{17}ON \cdot HCl + H_2O$ (281,63)

Ber.	C 63,91	H 7,16	Cl 12,59
Gef.	C 63,29	H 6,99	Cl 12,34

0,5 g des bei 129° schmelzenden Materials wurden mit 5 ccm 25prozentigem methylalkoholischem Kali im Schwefelsäurebad erwärmt; es entstand eine farblose Lösung; bei weiterem Erwärmen geriet die Lösung ins Kochen und färbte sich gelb. Die entweichenden Dämpfe wurden entzündet. Bei 160° war der größte Teil des Alkohols verdampft; nach zwei Minuten wurde die zähe Flüssigkeit aus dem Bad gehoben, worauf sie bald zu einer rötlich gelben Masse erstarrte. In Wasser löste sie sich nicht klar auf. Aus der alkalischen Aufschwemmung fielen bald blaßgelbe Flok-

ken, deren Menge durch Einleiten von Kohlensäure stieg. Abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dreimal aus Methylalkohol umkristallisiert, schmolz die Substanz bei 216°.

5,132 mg Subst.: 13,440 mg CO_2 und 3,04 mg H_2O
3,492 mg Subst.: 0,147 ccm trockn. N (17°, 732 mm)

$C_{17}H_{19}O_3N$ (285,16)

Ber.	C 71,54	H 6,71	N 4,91
Gef.	C 71,42	H 6,63	N 4,77

Anhang:

Ueber die Oxydation von aetherischen Benzylmagnesiumchloridlösungen an der Luft.

Da, wie oben ausführlich dargelegt, die Versuche zur Darstellung des 3-Methyl-7′-nitrostilbens aus m-Toluylaldehyd und Phenylnitromethan erfolglos blieben, sollte versucht werden, es aus dem m-Methylstilben über das 3-Methyl-7-7′-dinitrodiphenyläthan[1]) zu erhalten. Das m-Methylstilben ist von K. v. Auwers und A. Frühling[2]) aus m-Toluylaldehyd durch Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid dargestellt worden. Durch Mißerfolge in der Anwendung dieser Methode wurde ich auf Veränderungen aufmerksam, die ätherische Lösungen des Benzylmagnesiumchlorids bei längerem Stehen ohne Luftabschluß erleiden; zersetzt man sie nämlich nach Abgießen von dem Ausgeschiedenen mit Wasser, so findet man bei der Analyse ein Ueberwiegen von Hydroxylion über das Chlorion. Normalerweise wird Benzylmagnesiumchlorid durch Wasser zersetzt nach der Gleichung:

I. $C_7H_7MgCl + H_2O = C_7H_8 + Mg(OH)Cl$.

Es sollten also Chlor- und Hydroxylion in gleichen Mengen entstehen. Das beobachtete Ueberwiegen des Hydroxylions legte die Vermutung nahe, es möchte vielleicht unter Abspaltung von Magnesiumchlorid Magnesiumdibenzyl entstanden sein:

II. $2\ C_7H_7MgCl = (C_7H_7)_2Mg + MgCl_2$

Von diesem Gesichtspunkt aus wurde die Reaktion eingehend studiert; es ergab sich jedoch, daß der anormale Verlauf der

[1]) cf. Jul. Schmidt, B. **34**, 632 u. 3536 (1901).
[2]) A. **422**, 221 (1921).

Reaktion durch Luftoxydation zu erklären ist. Veränderungen an Grignardschen Lösungen durch Luftoxydation sind bereits verschiedentlich bemerkt worden. H. Gilman[1]) gibt an, daß Alkylmagnesiumhaloide in ätherischer Lösung bei Abschluß von Luft bis zu zwei Monaten ohne Veränderung haltbar sind; derselbe[2]) stellt, jedoch ohne Beweis, für die Einwirkungsprodukte des Sauerstoffs auf Alkylmagnesiumhaloide die Formel Mg(OR)X auf. Richard Meyer und Karl Tögel[3]) bemerkten bei der Darstellung von Benzoesäure aus Phenylmagnesiumbromid und Kohlensäure das Auftreten von Phenol neben Diphenyl. L. Bouveault[4]) fand bei der Verarbeitung von Monochlorcyclohexan über die Magnesiumverbindung zur Hexahydrobenzoesäure Cyclohexanol; ebenso erhielt er aus Benzymagnesiumchlorid Benzylalkohol. Bouveault formuliert ein festes Zwischenprodukt als $C_6H_5CH_2OMgCl$; dies zersetzt er mit verdünnter Säure und extrahiert mit Aether. Er erhält dann etwa 80 % der berechneten Menge Benzylalkohol. Diese hohe Ausbeute läßt die obengenannte Formulierung für sein wenn auch unreines Produkt als berechtigt erscheinen.

Erwärmt man eine ohne Luftabschluß hergestellte Lösung von Benzylmagnesiumchlorid längere Zeit und zersetzt sie dann mit Wasser, so findet man bei der Analyse der Lösung ein Ueberwiegen des Hydroxylion über das Chlorion. Läßt man die vom Magnesiumschlamm getrennten Lösungen gegen Feuchtigkeit geschützt, aber in Berührung mit der Luft stehen, so werden weiße Niederschläge abgeschieden. Bei der Analyse der Lösungen wächst dann das Verhältnis $OH' : Cl'$; der höchste beobachtete Wert betrug 2,63 : 1. Im Magnesiumschlamm von der Bereitung her und und auch in den beim Stehen der reinen Lösung ausfallenden Niederschlägen reichert sich das Chlor gegenüber dem Hydroxyl an. Sollte nun tatsächlich Magnesiumdibenzyl entstehen, in Analogie zu den Zinkdialkylen, so könnte man vermuten, daß es bei höherer Temperatur und im Vakuum flüchtig wäre; man findet

[1]) Henry Gilman & Charles H. Meyers, C. **1922,** I, 1067.
[2]) Derselbe, Am. Soc. **45,** 150 (1923); C. **1923,** III, 735.
[3]) A. **347,** 59 (1906).
[4]) Bl. (III) **29,** 1051 (1903).

jedoch bei der Destillation der Benzylmagnesiumchloridlösungen an flüchtigen Produkten nur Benzylchlorid und Dibenzyl in wechselnden Mengen. Untersucht man die beim Stehen der Lösungen abgeschiedenen grobkristallinischen Niederschläge, so findet man ein Verhältnis $OH' : Cl'$, das diese als Gemisch von Magnesiumchloridmonoätherat und Benzylmagnesiumchlorid oder wahrscheinlicher statt des letzteren Benzyloxymagnesiumchlorid (C_7H_7OMgCl) erscheinen läßt. Zersetzt man die über diesen Niederschlägen stehenden Lösungen mit verdünnter Salzsäure und extrahiert mit Aether, so lassen sich bei fraktionierter Destillation des Aetherrückstandes Toluol, Benzylchlorid, Dibenzyl und Benzylalkohol nachweisen. Der Umsatz des Benzylchlorids steigt meist über 90 %, jedoch wechseln die einzelnen Reaktionsprodukte in den Mengen.

Das Ueberwiegen des Chlorions über das Hydroxyl bei der Zersetzung des Magnesiumschlamms und der aus der Lösung abgeschiedenen Niederschläge erscheint nach dem Auftreten des Dibenzyls [1]) und des Magnesiumchloridmonoätherats für einen Teil des entstandenen Magnesiumchlorids ohne weiteres verständlich. Die Reaktion läßt sich in Analogie zur Wurtzschen Synthese formulieren:

III. $C_7H_7MgCl + C_7H_7Cl = (C_7H_7)_2 + MgCl_2$

Das Ueberwiegen des Hydroxyls über das Chlor in den ätherischen Lösungen erklärt sich zwanglos durch die Bildung von Benzyloxymagnesiumchlorid und dessen Disproportionierung zu ätherlöslichem Di-benzyloxymagnesium und Magnesiumchlorid:

IV. $C_7H_7MgCl + O = C_7H_7OMgCl$

V. $2\ C_7H_7OMgCl = MgCl_2 + C_7H_7\text{-}O\text{-}Mg\text{-}O\text{-}C_7H_7$

Di-benzyloxymagnesium muß mit Wasser Magnesiumhydroxyd und 2 Mol. Benzylalkohol liefern.

[1]) Die von R. Meyer und K. Tögel formulierte Erklärung für das Auftreten von Dibenzyl ist sehr unwahrscheinlich.

Versuchsteil.

Zur Darstellung der Benzylmagnesiumchloridlösungen diente folgende Methode:

Ein gut getrockneter Rundkolben von 250 ccm Inhalt ist mit einem gegen Feuchtigkeit durch ein oben aufgesetztes Chlorcalciumrohr geschützten Rückflußkühler und einem Tropftrichter verbunden. Magnesiumspäne, durch eine Spur Jod angeätzt, werden in diesem Kolben mit über Natrium getrocknetem Aether übergossen. Durch den Tropftrichter wird das Benzylchlorid allmählich hinzugegeben; nach einem kleinen Zusatz wartet man stets ein Nachlassen des Siedens ab, bevor man weiter zugibt. Ist alles Benzylchlorid zugegeben (je nach Menge in 1½—3 Stunden), so erhält man die Lösung durch gelindes Erwärmen noch zwei Stunden im Sieden. Zur Analyse von Lösungen läßt man erkalten und den Schlamm absitzen; dann entnimmt man der Lösung ein bestimmtes Volumen, zersetzt dies im Meßkolben mit einem Ueberschuß von $^1/_{10}$ n Salpetersäure und füllt auf ein bestimmtes Volumen auf. In einem Teil dieser Lösung wird der Säureüberschuß mit Lauge bis zur Neutralität zurücktitriert; in einem anderen wird das Chlor nach Volhard bestimmt. Zur Analyse der Niederschläge läßt man absitzen, dekantiert vorsichtig die überstehenden klaren Lösungen, gibt dann absoluten Aether auf den Niederschlag, läßt absitzen und dekantiert wieder; den Waschäther vereinigt man mit der Lösung. Magnesiummetallhaltige Niederschläge schlämmt man vorsichtig mit Wasser vom Metall ab und löst sie im Meßkolben mit überschüssiger $^1/_{10}$ n Salpetersäure; metallfreie Niederschläge zersetzt man direkt mit Salpetersäure. Weiter wie oben.

1. In einer Lösung aus 2,1 g Magnesium (1½ Atom), 7,5 g Benzylchlorid (1 Mol) und 30 ccm Aether wurde in der Lösung ein Verhältnis $OH' : Cl' = 1{,}28 : 1$ gefunden.

2. Bei einer anderen mit gleichen Mengen angesetzten Lösung ergab sich $OH' : Cl' = 1{,}67 : 1$.

3. Das Volumen einer Lösung aus 2,1 g Magnesium, 7,5 g Benzylchlorid und 30 ccm Aether betrug nach der Abtrennung des Schlamms und Vereinigung des Waschäthers mit der Lösung 50 ccm. 9 ccm wurden entnommen, zersetzt und auf 250 ccm aufgefüllt. Je 10 ccm verbrauchten dann 3,28 ccm $^1/_{10}$ n HNO_3 und 2,00 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$. $OH' : Cl' = 1{,}64 : 1$. Die gefundenen und auf die gesamte Lösung umgerechneten Zahlen ergaben bei der Berechnung aus dem gefundenen Hydroxyl einen Umsatz von 5,8 g Benzylchlorid, aus dem gefundenen Chlor von nur 3,5 g gegenüber den angewandten 7,5 g. Der Rückstand verbrauchte für je 25 ccm von 250 ccm Gesamtvolumen 24,00 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$ entsprechend 3,0 g umsetztem Benzylchlorid in diesem Teil der Reaktionsprodukte. Der Rest der ätherischen Lösung hatte nach zweitägigem Stehen im verschlossenen Meßzylinder kleine Mengen weißer Kristalle abgeschieden. 10 ccm der Lösung wurden nun von neuem analysiert; je 25 ccm von 250 verbrauchten 3,30 ccm $^1/_{10}$ n HNO_3 und 1,73 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$. $OH' : Cl' = 1{,}91 : 1$. Die ätherische Lösung wurde vom Niederschlag getrennt und etwa 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht; nach weiteren 1½ Stunden wurden der inzwischen erkalteten Lösung 1½ ccm zur Analyse entnommen; je 10 ccm von 100 verbrauchten 2,87 ccm $^1/_{10}$ n HNO_3 und 1,41 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$. $OH' : Cl' = 1{,}97 : 1$. Die Lösung hatte nach abermaligem Stehen über Nacht wiederum einen weißen Niederschlag abgesetzt. 1½ ccm wurden entnommen; je 25 ccm von 100 verbrauchten 1,97 ccm $^1/_{10}$ n HNO_3 und 0,75 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$. $OH' : Cl' = 2{,}63 : 1$.

4. Eine Grignardsche Lösung aus 10 g Benzylchlorid, 3 g Magnesium und 40 ccm Aether wurde nach dem Stehen über Nacht vom Magnesiumschlamm in einen Claisen-Kolben abgegossen; zwischen Vorlage und Pumpe war ein Chlorcalciumrohr eingeschaltet, außerdem war die Siedekapillare des Kolbens mit einem Chlorcalciumrohr verbunden. Der Aether wurde unter gewöhnlichem Druck abdestilliert, dabei quoll der Kolbeninhalt stark auf und die Kapillare verstopfte sich. Bei weiterem Erhitzen begann unter 25 mm Druck und bei einer Badtemperatur von 170° eine wasserhelle Flüssigkeit zu destillieren. Im Kolben

traten dicke Nebel auf, die sich in der Vorlage größtenteils verdichteten. Bis 220° ging noch eine kleine Menge Flüssigkeit über; das Destillat betrug etwa 3 g und roch schwach nach Benzylchlorid. Eine kleine Menge erstarrte im Ablaufrohr des Kolbens in feinen Nadeln; diese schmolzen unscharf zwischen 48 und 50°, mit Dibenzyl gaben sie keine Schmelzpunktsdepression. Der im Kolben verbliebene Rückstand erwärmte sich beim Zersetzen mit Wasser für einen Augenblick bis zum Sieden und stieß Aetherdämpfe aus. Das Destillat war in Wasser unlöslich und zeigte mit Wasser keinerlei Reaktion.

5. Das Volumen einer Grignardschen Lösung, die mit gleichen Mengen angesetzt über Nacht gestanden hatte und dann vom Schlamm abgetrennt war, betrug 52 ccm. 3½ ccm wurden analysiert; je 10 ccm von 100 verbrauchten 3,23 ccm $^1/_{10}$ n HNO_3 und 2,85 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$. $OH' : Cl' = 1{,}13 : 1$. 34 ccm der ätherischen Lösung wurden destilliert; bei einer Badtemperatur von etwa 160° destillierte unter 20 mm Druck Dibenzyl, das im Ablaufrohr erstarrte; dann folgten einige wenige Tropfen einer nach Benzylchlorid riechenden Flüssigkeit.

6. Eine Lösung aus 12 g Magnesium, 50 g Benzylchlorid und 200 ccm Aether begann, noch ehe das Benzylchlorid gänzlich hinzugegeben war, sich zu trüben; es trat Schichtenbildung ein, die obere Schicht schien schwerer beweglich als die untere; nach völligem Zusatz des Benzylchlorids trennten sich die Schichten auf Umschütteln nicht mehr. Von dem entstandenen gallertartigen blaugrünen Brei konnte man nur wenig leicht bewegliche Flüssigkeit abgießen. Aetherzusatz bewirkte keine Lösung, im Gegenteil, es fiel ein weißer flockiger Niederschlag. Vermutlich war viel Aether verdampft, diese Konzentrationserhöhung führte zur Abscheidung fester Niederschläge. C. Hell[1]) beobachtete ähnliches; er arbeitete ohne Magnesiumüberschuß und gab das gesamte Benzylchlorid auf einmal zu. Bei dieser Methode ließ sich die recht stürmische Reaktion auch durch starke Kühlung kaum regulieren; nach Hell verarbeitet man zweckmäßig nicht mehr als 40 g Benzylchlorid auf einmal.

7. Bei mehreren Lösungen aus je 5 g Magnesium und 20 g Benzylchlorid wurde das Verhältnis $OH' : Cl'$ durchschnittlich zu 1,1 : 1

[1]) B. **37,** 455 (1904).

in der Lösung gefunden; der Benzylchloridumsatz, aus dem Hydroxyl ohne Berücksichtigung des Bodensatzes berechnet, betrug durchschnittlich 75 %.

8. Mehrere Lösungen aus je 4,5 g Magnesium und 20 g Benzylchlorid wurden vom Bodensatz getrennt und vereinigt; sie blieben gegen Feuchtigkeit geschützt zwei Wochen bei Zimmertemperatur stehen. Es war dann ein erheblicher Niederschlag abgesetzt, an den Wänden des Kolbens saßen grobe Kristalle. Die Kristalle wurden mit Aether gewaschen, zwischen Filtrierpapier 15 Minuten lang abgepreßt und mit Wasser zersetzt; dabei trat erhebliche Wärmeentwicklung ein und Aether, deutlich erkennbar am Geruch, verdampfte. Mit Wasser trat keine vollständige Lösung ein, der Rest ging mit verdünnter Salpetersäure in Lösung. 0,4830 g der abgepreßten Kristalle wurden analysiert; je 25 ccm von 100 verbrauchten 2,60 ccm $^1/_{10}$ n HNO_3 und 12,05 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$. Weitere 0,5821 g wurden abgewogen; je 25 ccm von 100 verbrauchten 3,75 ccm $^1/_{10}$ n HNO_3 und 14,05 $^1/_{10}$ n $AgNO_3$. Berechnet man die Analysenresultate auf Magnesiumchloridmonoätherat [1]) und Benzyloxymagnesiumchlorid, so ergibt sich:

	0,3194 g $MgCl_2 + (C_2H_5)_2O$	0,3471 g $MgCl_2 + (C_2H_5)_2O$
	0,1734 g C_7H_7OMgCl	0,2504 g C_7H_7OMgCl
Gef.	0,4928 g	0,5975 g
Angew.:	0,4830 g	0,5821 g

Ferner wurden 5—6 ccm der Mutterlösung analysiert; je 25 ccm von 250 verbrauchten 7,70 ccm $^1/_{10}$ n HNO_3 und 5,15 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$. $OH' : Cl' = 1{,}5 : 1$. Nach zwei Tagen war wieder ein Niederschlag auf der Lösung abgeschieden. 4,75 ccm der Lösung wurden analysiert; je 25 ccm von 250 verbrauchten 7,75 ccm $^1/_{10}$ n HNO_3 und 4,35 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$. $OH' : Cl' = 1{,}78 : 1$. Der größere Teil (89 ccm) wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt, das Zersetzungsgemisch ausgeäthert und der Auszug mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdampfen der Hauptmenge des Aethers auf dem Wasserbad wurde im Oelbad unter gewöhnlichem Druck weitererhitzt bis zu einer Siedetemperatur von 120°. Bei 115° gingen etwa 8 g einer hellen Flüssigkeit über, die noch nach Aether roch; berechnet waren 7,5 g Toluol. Bei der weiteren

[1]) cf. J. Meisenheimer, Z. anorg. Ch. **147**, 334 (1925).

Destillation im Vakuum wurde nach einigen Tropfen Vorlauf eine Fraktion vom Siedepunkt 88–92° bei 15 mm Druck erhalten mit ungefähr 4 g; diese roch schwach nach Benzylchlorid. Die nächste Fraktion bis 110°, deren Hauptmenge bei 100° unter 15 mm Druck überging, betrug etwa 2,5 g. Aus 0,5 g dieser Fraktion wurden durch Veresterung mit p-Nitrobenzoylchlorid 0,8 g p-Nitrobenzoesäurebenzylester (Smp. nach zweimaligen Umkristallisieren 84°) erhalten, entsprechend 67° Benzylalkohol. Dann wurde noch eine Fraktion vom Siedepunkt 120° bei 15 mm Druck erhalten; diese erstarrte im Ablaufrohr; der Schmelzpunkt lag bei 52° (Dibenzyl); die Menge betrug 3,5 g.

9. Von einer analogen Lösung wurden 7 ccm analysiert; je 25 ccm von 250 verbrauchten 14,50 ccm $^1/_{10}$ n HNO_3 und 7,25 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$. $OH' : Cl' = 2 : 1$. 90 ccm der Lösung wurden zersetzt und destilliert und ergaben: 3,1 g, siedend zwischen 80—100° bei 30 mm, 3,5 g, siedend zwischen 100–110° bei 30 mm, und 2,5 g Dibenzyl. Von der zwischen 100 und 110° bei 30 mm siedenden Fraktion ergaben 0,5 g ca. 0,9 g rohen Ester, entsprechend etwa 75 % Benzylakoholgehalt.

10. Eine Lösung aus 3 g Magnesium, 15 g Benzylchlorid und 75 ccm Aether wurde vom Magnesiumschlamm möglichst rasch, jedoch nicht ganz vollständig getrennt. Das Volumen betrug nach Vereinigung mit dem Waschäther 113 ccm. Entnommen wurden 4,1 ccm; je 25 ccm von 100 verbrauchten 8,50 ccm $^1/_{10}$ n HNO_3 und 8,85 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$. $OH' : Cl' = 0{,}96 : 1$. Andern Tags wurden 4,4 ccm entnommen; je 25 ccm von 100 verbrauchten 9,05 ccm $^1/_{10}$ n-HNO_3 und 7,80 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$. $OH' : Cl' = 1{,}16 : 1$. Bei der Analyse des Rückstandes verbrauchten je 25 ccm von 250 ccm 8,45 ccm $^1/_{10}$ n HNO_3 und 22,10 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$. Der Gesamtumsatz ergibt sich durch Addition der auf die Gesamtmenge umgerechneten Aequivalente in $^1/_{10}$ Mol:

aus	OH'	Cl'
in Lösung (1. Probe)	0,941	0,980
im Rückstand	0,085	0,221
	1,026	1,201

Diese Zahlen entsprechen 12,7 bzw. 15,2 g Benzylchlorid.

11. Das Volum einer analogen Lösung aus gleichen Mengen betrug 129 ccm. 4,5 ccm der Lösung wurden analysiert; je 25 ccm von 100 verbrauchten 8,45 ccm $^1/_{10}$ n HNO_3 und 9,20 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$. $OH' : Cl' = 0{,}92 : 1$. Andern Tags wurden 4,6 ccm analysiert; je 25 ccm von 100 verbrauchten 8,30 ccm $^1/_{10}$ n HNO_3 und 7,45 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$. $OH' : Cl' = 1{,}1 : 1$. Beim Rückstand verbrauchten je 25 ccm von 250 insgesamt 7,10 ccm $^1/_{10}$ n HNO_3 und 19,75 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$. Der Umsatz ergibt sich in $^1/_{10}$ Mol:

aus	OH'	Cl'
in Lösung (1. Probe)	0,948	1,032
im Rückstand	0,071	0,197
	1,019	1,229

Diese Zahlen entsprechen 12,9 bzw. 15,6 g Benzylchlorid.

12. Eine Lösung aus 3 g Magnesium, 15 g Benzylchlorid und 50 ccm Aether wurde vom Schlamm getrennt; das Volum betrug dann 126 ccm. 4,9 ccm wurden analysiert; je 25 ccm von 100 verbrauchten 8,25 ccm $^1/_{10}$ n HNO_3 und 6,45 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$. $OH' : Cl' = 1{,}28 : 1$. Beim Rückstand verbrauchten je 25 ccm von 250 insgesamt 19,75 ccm $^1/_{10}$ n HNO_3 und 48,30 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$. Der Umsatz berechnet sich in $^1/_{10}$ Mol:

aus	OH'	Cl'
in Lösung	0,849	0,663
im Rückstand	0,197	0,483
	1,046	1,146

entsprechend 13,2 bzw. 14,5 g Benzylchlorid.

Die restlichen 121 ccm der ätherischen Lösung wurden mit verdünnter Salzsäure zersetzt; der ätherische Auszug der Zersetzungsprodukte wurde destilliert. Erhalten wurden ca. 4,4 g vom Siedepunkt 100—120° bei gewöhnlichem Druck und 2,4 g vom Siedepunkt 100° bei 16 mm, dazu etwa 0,6 g Dibenzyl. Die Fraktion vom Siedepunkt 100° bei 16 mm ergab auf 0,5 g etwa 1,0 g p-Nitrobenzoesäurebenzylester, entsprechend 84 % Benzylalkoholgehalt.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. J. Meisenheimer im Sommer 1924 im Chemischen Institut der Universität Tübingen begonnen und beendet im Sommer 1926.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. J. Meisenheimer, gestatte ich mir für das rege Interesse und die freundliche Unterstützung bei meiner Arbeit meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Werner Jellinghaus, evang. Konfession, preußischer Staatsangehöriger, wurde am 8. Januar 1902 als Sohn des Facharzts für Gynäkologie, San.-Rat Dr. med. Carl Jellinghaus und seiner Ehefrau Ilse, geb. Lothar-Meyer zu Cassel geboren. Ich besuchte das kgl. Wilhelms-Gymnasium (human. Richtung) zu Cassel und bestand dort Ostern 1920 die Reifeprüfung. Ich studierte vom S.S. 1920 bis S.S. 1921 Chemie in Tübingen, im W.S. 1921/22 in München, im S.S. 1922 und W.S. 1923 in Erlangen, von S.S. 1923 an wieder in Tübingen.